

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE 00/07373

#2



| | |
|-------------------|-----|
| REC'D 14 JUL 2000 | |
| WIPO | PCT |

E 54

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 199 21 079.9

Anmeldetag: 30. April 1999

Anmelder/Inhaber: Stiftung-Alfred-Wegener-Institut für Polar- und
Meeresforschung,
Bremerhaven/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von
Flüssigkeiten und Vorrichtung zur Verfahrensdurch-
führung

IPC: G 01 N, G 01 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 02. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung

5 Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in
10 einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad und auf eine Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung.

15 Zustandsgrößen im thermodynamischen Sinn beschreiben den Zustand einer Flüssigkeit eindeutig. Insbesondere für Meerwasser als wohldefinierte Flüssigkeit genügen drei Zustandsgrößen für die Beschreibung, alle anderen lassen sich aus diesen ableiten. Die klassische Ozeanographie sieht den Größensatz aus Temperatur, Salzgehalt und Druck als die drei in Meerwasser am
20 einfachsten und genauesten zu messenden Zustandsgrößen an. Durch den Einsatz von elektrischen Sonden können ab etwa 1960 die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur und der Druck des Meeres kontinuierlich in situ elektrisch gemessen werden. Dabei wird anstelle der klassischen Zustandsgröße „Salzgehalt“ die „elektrische Leitfähigkeit“ in den Satz der drei
25 den Zustand von Meerwasser beschreibenden charakteristischen Messgrößen aufgenommen, weil diese in situ einfacher messbar und mit Hilfe einer empirischen, genormten Formel in den Salzgehalt umrechenbar ist. Obwohl man heute also zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichte den Salzgehalt nicht bräuchte, muss man ihn zum Verständnis ozeanischer Vorgänge heranziehen.
30 Der Salzgehalt als konservative Größe bleibt sowohl bei Temperatur- als auch bei Druckänderungen konstant und wird auch durch Stoffwechselvorgänge der im Meer lebenden Pflanzen und Tiere nicht beeinflusst. Er unterliegt bei der

Mischung unterschiedlich salzhaltigen Meerwassers einfachen Regeln, die sich aus der Erhaltung der Massen des Wassers und des Salzes ergeben. Daher ist der Salzgehalt ausgezeichnet zur Charakterisierung von Wasserkörpern und als Tracer zur Untersuchung großräumiger Strömungen geeignet. Aber
5 auch bei anderen Flüssigkeiten, beispielsweise in der Arzneimittelchemie oder der Lebensmittelanalyse, kann die Kenntnis des jeweiligen Salzgehaltes von Bedeutung sein.

10 Aus dem Stand der Technik sind unterschiedliche Verfahren und Anordnungen zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten bekannt. In der japanischen Patentschrift JP 63111457 (1988) ist ein Verfahren angegeben, bei dem der Salzgehalt aus den Zustandsgrößen Temperatur, Druck und Schallgeschwindigkeit ermittelt wird. Dazu werden Ultraschall-Messstrecken im Unterwasserbereich positioniert und die Laufzeiten von oszillatorgenerierten,
15 sinusförmigen Ultraschallsignalen zwischen Sender und Empfänger registriert.

In der japanischen Patentschrift JP 60161554 (1985) wird eine andere Methode zur in-situ-Messung der Seewasser-Salzkonzentration offenbart, bei der eine Spule mit geeignetem Windungsdurchmesser und Länge in einem
20 unmagnetischen, nichtmetallischen und wasserdichten Behälter in die See abgesenkt und mit einer Wechselspannung beaufschlagt wird. Der magnetische Fluss durchsetzt dann das umgebende Seewasser. Die Leitfähigkeit und damit die Höhe des Induktionsstromes durch das Wasser wird vom Salzgehalt bestimmt. Der Induktionsstrom im Wasser erzeugt eine
25 Gegeninduktion in der Spule, die den Spulenstrom schwächt. Der gemessene Spulenstrom ist dann ein direktes Maß für die Salzkonzentration im Seewasser. Eingeführt wurde die induktive Methode bereits 1957 in dem Aufsatz „Gerät zur Schnellregistrierung in der Ozeanographie“ von H. Hinkelmann (Z. f. angewandte Physik einschl. Nukleonik, Band IX, H10, S.505-
30 513). Der Seewasserwiderstand wird als Zweig einer fast abgeglichenen Wechselstrombrücke verwendet. Durch einen komplexen Brückenwiderstand wird ein Phasenwinkel zwischen der Eingangs- und der Ausgangsspannung

erzeugt, der abhängig vom Seewasserwiderstand ist. Dieser Phasenwinkel bestimmt die Frequenz eines Oszillators, der die Wechselstrombrücke enthält. Bei den entsprechenden Geräten zu diesen beiden Verfahren handelt es sich um Laborgeräte zur Kalibrierung von in-situ-Geräten. Zu diesen findet man
5 genauere Beschreibungen in den Aufsätzen „A conductivity bridge for measurement of the salinity of sea-water“ (1956, Schleicher, Bradshaw, Journal Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Mer, Band 22, S. 9-20); „A modification of the Werner-Smith-Soule salinity bridge for the determination of salinity in sea water with details of construction, operation und
10 maintenance (Paquette, 1958, Univ. of Washington, Department of Oceanography, Technical Report No.54-14, S. 1-57); „A new automated laboratory salinometer“ (1975, Dauphinee, Klein, Sea Technologie, Band 16, S.23-25) oder „Progress in the measurement of salinity and oxygen at the Woods Hole Oceanographic Institution“ (1987, Knapp, Stalcup, Technical Report, WHOI-87-
15 4, Woods Hole Oceanographic Institution, S. 27 ff.).

In der japanischen Patentschrift JP 62085852 (1987) wird ein Verfahren beschrieben, mit dem der Salzgehalt in Flüssigkeiten gemessen werden kann, deren Temperatur von einer Referenztemperatur abweicht. Dazu wird die
20 Leitfähigkeits-Messspannung durch eine temperaturabhängige Kompensationsspannung geteilt. Bei dem aus dem Aufsatz „An inductive Salinometer“ von Brown und Hamon (1961, Deep-Sea-Research, Band 8, S. 65-71) bekannten Gerät wird die Temperaturabhängigkeit mittels NTC-Thermistoren ausgeglichen.

25 Aus der kanadischen Patentschrift CA 1199367 bzw. aus der korrespondierenden amerikanischen Patentschrift US 4511845 ist ein Verfahren zur Ermittlung des Salzgehaltes bekannt, das auf der Bestimmung einer Leitfähigkeitsrate von Probenwasser zu Standard-Seewasser beruht. Die
30 wesentlichen Inhalte dieser Patentschriften sind auch in dem Prospekt „Laboratory Salinometer - Autosal - Model 8400 A“ der Firma Guildline Instruments, Ltd. P.O.Box 99, Smith Falls, Ontario, K7A 4S9 Canada,

veröffentlicht. Von diesem Prospekt geht die Erfindung als nächstliegendem **Stand der Technik** aus. Da es sich hierbei um ein Geräteblatt handelt, soll jedoch zunächst das zugrundeliegende Messverfahren, das auch in den Patentschriften beschrieben wird, erörtert werden.

5

Das Verfahrensprinzip des Autosal (AS) 8400 besteht darin, dass die elektrische Leitfähigkeit einer Seewasserprobe gemessen wird, nachdem der Formfaktor der Messzelle und die Proben temperatur an Standardseewasser als Normal implizit bestimmt worden sind. Dabei wird vorausgesetzt, dass der Formfaktor und die Temperatur bis zur nächsten Standardisierung konstant bleiben. Es wird das Verhältnis der Leitfähigkeit einer Seewasserprobe zu Standardseewasser bei einer bestimmten Temperatur bestimmt. Der Salzgehalt wird nach der „Praktischen Salzgehaltsskala von 1978“ berechnet. Der Temperaturterm dieser Formel hat einen geringen Einfluss auf das Ergebnis der Salzgehaltsberechnung, sodass die tatsächlich während der Messung herrschende Temperatur nicht besonders genau bekannt sein muss. Wichtig ist jedoch, dass die beim Standardisieren herrschende Temperatur stabil bleibt. Jede Temperaturdrift schlägt voll mit der nicht unbeträchtlichen Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Meerwassers von der Temperatur durch.

20 Für die angestrebte Messgenauigkeit des Salzgehaltes muss die Temperatur zwischen zwei Standardisierungen deshalb sehr genau konstant gehalten werden. Damit diese Konstanz, die für die Temperaturregelung und die Einhaltung der Umgebungsbedingungen eine sehr hohe Anforderung darstellt, erreicht werden kann, sollte sich der Verfahrensprozess zum Erreichen der bestmöglichen Genauigkeit mindestens über vier Tage einschwingen können. Gleiches gilt nach jeder aufgetretenen Störung im Verfahrensablauf, beispielsweise durch Fehler bei der manuellen Bedienung. Um zu erreichen, dass das Probenwasser die Temperatur des Bades annimmt, wird die Probe durch eine Metallkapillare im Wasserbad, die als Wärmetauscher fungiert, geleitet. Kann jedoch durch einen zu großen anfänglichen Temperaturunterschied der Wärmetauscher die Temperaturangleichung nicht vollständig bewirken, ist die zweite Voraussetzung nicht erfüllt. Bei abweichender Proben temperatur wird

15

20

25

30

durch den Wärmetauscher Wärme in das Bad eingetragen, die zu einer Temperaturänderung führen kann, die über den zulässigen Toleranzen liegt.

Die Betriebserfahrung mit dem im AS 8400 realisierten Messverfahren hat
5 gezeigt, dass auch vom Hersteller noch zugelassene Probentemperatur-
abweichungen zu unzulässigen Temperaturänderungen im Wasserbad führen
können. Auftretende Störungen können nicht befriedigend ausgeregelt werden.
Um trotzdem genaue Messungen durchführen zu können, muss das bekannte
Messverfahren deshalb in einem hochkonstanten Klimaraum durchgeführt
10 werden, wie er bei Felduntersuchungen jedoch nur auf wenigen
Forschungsschiffen zur Verfügung steht. Auf Schiffen, die über keine derartig
aufwendige Laborausrüstung verfügen, müssen deshalb die Proben im
Institutslabor untersucht werden. Während der üblichen Lagerzeiten von
mindestens vier Wochen bis zur Heimkehr des Schiffes können jedoch
15 gravierende Probenveränderungen eintreten. Zusammenfassend gesehen ist
also bei dem bekannten Verfahren und bei dem Gerät zu seiner Durchführung
eine zu starke Abhängigkeit von den Umgebungs- und Betriebsbedingungen
und von der Person des Bedieners festzustellen.

20 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende **Problemstellung** ist
deshalb darin zu sehen, die bei dem bekannten Verfahren auftretenden
Schwierigkeiten zu vermeiden und darüber hinaus durch eine Reihe von
geeigneten technischen Maßnahmen eine entsprechende Vorrichtung zur
Verfahrensdurchführung deutlich zu verbessern. Ziel der Erfindung sollte eine
25 höhere Messgenauigkeit bei einfacherem und sichererem Betrieb sein. Dabei
sollten auch die Aspekte der Automatisierung und der Ökonomie
Berücksichtigung finden.

Diese Problematik wird bei dem erfindungsgemäßen **Verfahren** dadurch
30 **gelöst**, dass die aktuelle Wasserbadtemperatur als Äquivalent für die Proben-
temperatur mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter
Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehalts-
bestimmung festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers zwischen

Wasserbad- und Proben temperatur und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift der Wasserbadtemperatur ist, deren erlaubter Maximalwert als Quotient aus dem maximal zulässigen Schleppfehler und einer Zeitkonstanten der Messzelle für einen Temperatursausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad definiert ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die übliche Konstanthaltung der Wasserbadtemperatur, deren Regelung hauptsächlich durch auftretende Totzeiten im Regelkreis äußerst schwierig ist, zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad aufgegeben. Die Wasserbadtemperatur kann sich jetzt entsprechend den unbeeinflussten Umgebungsbedingungen einstellen. Dabei muss nur ihre Änderungsgeschwindigkeit bei auftretenden Veränderungen in vorgegebenen Grenzen liegen, ansonsten greift eine Bilanzregelung ein. Das Verfahren kann deshalb in einem normalen Laborraum durchgeführt werden. Es werden die aktuellen Wasserbadtemperaturen mit einer hohen Wiederholgenauigkeit, d.h. mit einer hohen Auflösung gemessen und mit der registrierten Zeit zwischen den einzelnen Messungen bzw. zur Standardkalibrierung zur Ermittlung einer zeitlichen Temperaturdrift als Regelparameter in Relation gesetzt. Bei der Standardkalibrierung werden die realen Werte einer aktuell verwendeten Standard-Seewasserprobe zugrundegelegt und mögliche Kalibrierfehler des Temperaturfühlers berücksichtigt. Damit kann für die Bestimmung des Salzgehalts der Flüssigkeitsprobe die angezeigte Wasserbadtemperatur ohne weitere Berücksichtigung des Messfehlers des Temperaturfühlers eingesetzt werden.

Die Grundvoraussetzung für diese Vorgehensweise ist die Annahme einer Äquivalenz zwischen der für den Salzgehalt der Flüssigkeitsprobe relevanten Proben temperatur ϑ_P , die aber in der Messzelle selbst nicht mit der notwendigen Präzision gemessen werden kann, ohne die Leitfähigkeitsmessung unzulässig zu beeinträchtigen, und der ohne wesentliche Beeinflussung messbaren Wasserbadtemperatur ϑ_B . Dabei soll mit dem Begriff

„Äquivalenz“ ausgedrückt werden, dass die Gleichheit zwischen Proben­temperatur ϑ_P und Wasserbadtemperatur ϑ_B nur bis auf eine zulässige Differenz postuliert wird. Bei dieser zulässigen Differenz handelt es sich um einen „Schleppfehler“ $\Delta\vartheta = \vartheta_B - \vartheta_P$, der dadurch hervorgerufen wird, dass Bad und Probe nicht sofort die gleiche Temperatur haben, wenn sich die Badtemperatur ϑ_B ändert. Sein Grenzwert wird in Abhängigkeit von der für den Salzgehalt gewünschten Ergebnisgenauigkeit als „maximal zulässiger Schleppfehler“ $\Delta\vartheta_{\max}$ fest vorgegeben.

- 10 Die Messgenauigkeit der Temperatur lag bei den ersten CTD-Messungen im Bereich von 10 mK. Der Fortschritt der Messtechnik ermöglichte jedoch genauere Messungen. Diese wurden geradezu gefordert, als Ozeanographen sich polaren Gebieten zuwandten. Dort ist der vorkommende Wertebereich gegenüber dem Weltozean stark eingeschränkt und besonders der Bereich in
- 15 der Umgebung des Gefrierpunktes von Wasser relevant, sodass eine entsprechend höhere Messgenauigkeit im Bereich von 1 mK angestrebt werden sollte. Sie zu erreichen, erfordert verbesserte Messverfahren und gegen Quereinflüsse unempfindlichere Bauteile, aber auch reproduzierbare Eichverfahren und stabilere Standards. Der heute angestrebte größte
- 20 zulässige Fehler sollte im Salzgehalt, dessen Maß keine Einheit besitzt, unter 10^{-3} liegen, was einem maximalen relativen Fehler von $3 \cdot 10^{-5}$ entspricht. Dazu muss der Temperatur- bzw. der Schleppfehler kleiner als 1 mK sein.

- Die Regelung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zielt auf eine
- 25 ausgeglichene Bilanz der positiven und negativen Wärmeströme in das Wasserbad, damit dessen zeitliche Temperaturänderung kleiner bleibt als ein vorgegebener Grenzwert „maximal erlaubte Drift“ α_{\max} . Wird dieser erreicht oder überschritten, herrscht Messverbot. Die Regelung eines resultierenden Wärmeflusses ist einfacher als die Regelung auf eine fest vorgegebene, in
- 30 engen Grenzen einzuhaltende Temperatur und erreicht ihr Ziel wesentlich schneller als diese. Der Regler muss jetzt nur noch eine Temperaturdrift

erkennen und die Summe der Wärmeströme bis auf einen zulässigen Restfehler auf Null bringen. Eine Änderung der Umgebungsbedingungen erfordert jetzt nicht mehr unbedingt ein sofortiges Eingreifen der Regelung, was auch von Bedeutung für die Messhäufigkeit und die Auswertung ist.

5

Zum Nachweis der Richtigkeit der Äquivalenzannahme von Wasserbad- und Proben temperatur und zur Angabe von Grenzwerten und Zahlenbeispielen für die oben genannten Größen wird auf das Ende des allgemeinen Beschreibungsteils verwiesen.

10

Eng verbunden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und den umgesetzten Prinzipien ist auch eine Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung. Um diese Zusammenhänge, auch in den verschiedenen Ausführungsvarianten, und die Unterschiede zum Stand der Technik klar herausstellen zu können und um Wiederholungen zu vermeiden, soll deshalb zunächst auf ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Gerät zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingegangen werden.

15

20

25

Der Stand der Technik, von dem die Erfindung bei der Realisierung einer entsprechenden Messvorrichtung ausgeht, wird von dem bereits weiter oben erwähnten, allgemein anerkannten Standardgerät, dem „Autosal (AS) 8400“ der Firma „Guildline“ gebildet. Hierbei handelt es sich um ein Gerät, bei dem eine temperierte Flüssigkeitsprobe aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und das über eine Regeleinrichtung zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad verfügt. Weitere Detailerklärungen des bekannten Geräts erfolgen im Zusammenhang mit entsprechenden Ausgestaltungen bei der Erfindung.

30

Um die erfindungsgemäße Vorrichtung von dem bekannten Gerät zu unterscheiden, wird für diese die Bezeichnung „Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz“ (LRM) gewählt. Zur Zeit der Konzeption des AS 8400 waren Thermometer mit Langzeit-Messfehlern kleiner als 0,3 mK außerordentlich
5 teuer. Deswegen wurde das bekannte Messverfahren auf die Konstanzhaltung einer Temperatur und nicht auf ihre Messung abgestellt. Heutigen Ansprüchen kann aber einer Temperaturkonstanz des Bades nicht mehr genügen, die Technik ist weitgehend ausgereizt, während die vorliegende Erfindung durchaus noch höhere Spezifikationen erfüllen kann.

10

Als entscheidende Verbesserung im erfindungsgemäßen Verfahren ist anzusehen, dass die Temperatur nicht mehr konstant gehalten wird, sondern ihre erlaubte Veränderung unter Berücksichtigung des maximal zulässigen Schleppfehlers gemessen wird. Fehler des eingesetzten Thermometers durch
15 unzulängliche Kalibrierung oder Langzeitdrift werden durch das Standardisieren abgefangen, sodass unmittelbar die Wasserbadtemperatur gemessen wird. Entsprechend einer **Vorrichtung** zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dann als **Lösung** für die oben ausgeführte Problematik ein Präzisionsthermometer zur direkten Messung der aktuellen
20 Wasserbadtemperatur vorgesehen sein, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist. Das Präzisionsthermometer kann beispielsweise Platinwiderstände enthalten oder bevorzugt nach einer nächsten Erfindungsfortführung mit temperaturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet sein. Derartige Thermometer
25 sind außerordentlich robust und stoßunempfindlich und trotzdem hochgenau. Bei den Halbleiterwiderständen handelt es sich um sogenannte „Heißleiter“ (NTC-Thermistoren), deren Widerstandswerte mit steigender Temperatur abnehmen. Einen Temperaturwahlknopf, wie ihn das bekannte AS 8400 zur Festeinstellung von einer von mehreren verschiedenen vorgegebenen
30 Temperaturen aufweist, ist bei dem erfindungsgemäßen LRM nicht erforderlich.

Die Regelung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem Regelkreis realisiert, in dem der Regelparameter die ausgeglichene Bilanz der Wärmeströme in das Wasserbad und der Stellparameter ein entsprechender Wärmestrom ist. Nach einer Fortgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift der Wasserbadtemperatur durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad zu- und abfließenden Wärmeströme in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert nicht übersteigt. Eine Kontrolle des Restwärmeflusses P_{ges} , der sich aus den Wärmestrom-Komponenten für Kühlen P_K , Heizen P_H , Umgebung P_U , Rühren P_R , Probe P_P , Messen P_M und Beleuchtung P_B zusammensetzt, ist einfach durchführbar und Abweichungen sind schnell und einfach ausregelbar. Einzelheiten zu den einzelnen Komponenten sind am Ende des allgemeinen Beschreibungsteils ausgeführt.

Sinnvoll ist es gemäß einer nächsten Ausgestaltung bei dieser Art der Restwärme-Regelung, die Badtemperatur ϑ_B mittels des resultierenden Restwärmeflusses P_{ges} ungefähr mit einer Abweichung von $\pm 1K$ auf der mittleren Umgebungstemperatur ϑ_L zu halten. Dadurch erhält man geringe Wärmeflüsse durch die Isolierung des Wasserbades. Ziel ist es, die Umgebungstemperatur ϑ_L , wie sie sich ohne aufwendige Maßnahmen wie beispielsweise Raumthermostatierungen von alleine einstellt, als Führungsgröße für den Verfahrensablauf einzusetzen. Alle Regel- und Angleichvorgänge basieren so auf einer sicheren, aber einfachen Grundlage.

Geht man davon aus, dass der durch die beständige Kühlung dem Wasserbad entzogene Wärmestrom P_K konstant ist und die anderen Wärmeströme nur schwer beeinflussbar oder vernachlässigbar gering sind, kann die Wärmestrombilanzierung bei der Erfindung am einfachsten durch eine Veränderung des Wärmestroms P_H durch kontrolliertes Heizen ausgeglichen werden. Mittels

einer mittleren Heizleistung P_{Hm} wird die Summe der Wärmeströme P_{ges} im Mittel zu Null geregelt, damit die zulässige Temperaturdrift α_{max} nicht überschritten wird.

- 5 Gemäß einer Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es besonders vorteilhaft, wenn der Energieeintrag in das Wasserbad durch das Rühren auch zu seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung ausgenutzt wird. Dabei kann bei einer entsprechenden Geräteausgestaltung vorteilhaft vorgesehen sein, dass der zum Rühren und
- 10 Heizen des Wasserbades vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller mit einem schiffsschraubenähnlichen Rührblatt mit hohem Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades angeordneten Elektromotor antreibbar ist.
- 15 Das Heizen des Wasserbades wird vom Rührer durch Umwandlung von mechanischer in thermische Energie übernommen, sodass die Kühlleistung P_K von der Rührleistung P_R ausgeglichen werden muss und die Heizleistung P_H als eigenständige Größe entfällt. Sinnvoll ist es, eine Kühlleistung zu wählen, die gleich der Summe aus der mindestens notwendigen Rührleistung zu
- 20 Sicherung einer minimalen Durchmischung im Wasserbad und der Amplitude der beiden schwankenden Wärmeströme ist. Die Heizung des Wasserbades erfolgt durch die Nutzung der Reibungswärme des Rührers, die dem Wasserbad proportional zugestellt wird. Dadurch, dass die Wärme außen am Rührer und im bewegten Wasser durch innere Reibung entsteht und dadurch,
- 25 dass das erwärmte Wasser vom Rührer unmittelbar verteilt wird, erzielt man jetzt eine größte Verteilung bei praktisch keiner Zeitverzögerung, da es keine Wärmekapazität und keinen Wärmewiderstand eines zusätzlichen Hezelementes mehr gibt. Ein guter hydrodynamischer Wirkungsgrad des Rührflügels ist für diesen Zweck vorteilhaft.

30

Die daher zweckmäßig verwendete Schiffsschraube sorgt dafür, dass die am Rührer in Wärme umgesetzte Energie mit großer Geschwindigkeit homogen im

Bad verteilt wird, ebenso wie die kinetische Energie des Wassers. Die Anordnung des Elektromotors außerhalb des Wasserbades verhindert einen zusätzlichen Wärmeeintrag durch die Motorenerwärmung. Derartige Elektromotoren, beispielsweise auch elektronisch kommutierte Motoren vom Gleichstromtyp, sind einfach und robust. Ihre Drehzahlregelung erfolgt ohne Zeitverzögerung und schnell. Bei dem bekannten Gerät AS 8400 wird die konstante Wasserbadtemperatur mittels zweier Heizlampen mit dickwandigen Glaskolben als Heizquelle, die von zwei NTC-Fühlern und einem Zweipunktregler angesteuert werden, mit einer sehr großen Zeitverzögerung eingestellt. Die Heizlampen sind deshalb als ungünstiges Bauelement für eine Temperaturregelung anzusehen.

Bei dem bekannten AS 8400 wird die ständig laufende Kühlung des Wasserbades von einem Peltierelement mit einem Luftwärmetauscher auf der warmen Seite übernommen. Eine derartige Kühlung hat aber einen relativ geringen Wärmewiderstand und ist gegen äußerere Temperaturschwankungen sehr empfindlich. In einer nächsten Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist deshalb vorgesehen, dass der Wärmewiderstand der Außenisolierung hoch ist. Dazu kann die erfindungsgemäße Vorrichtung vorteilhaft in der Wandung des Wasserbades mindestens ein Peltierelement aufweisen, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad eine thermische Isolation aufweist. Durch den hohen Wärmewiderstand wird der Wärmestrom P_1 durch die Außenhaut des Wasserbades begrenzt. Eine Analyse der Badisolierung zeigt jedoch, dass es wenig hilft, nur einfach die Wandstärke der Isolierung zu erhöhen, weil zum Wärmewiderstand der isolierten Wandung der der Wasserbadkühlung parallel liegt. Dieser setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Peltierelements, das in der üblichen Größe einen Wärmewiderstand von 1 K/W hat, und aus dem Widerstand der dazu in Reihe geschalteten Wärmetauscher. Auf der Umgebungsseite weist der Wärmetauscher in der Regel einen sehr geringen Widerstand auf. Dadurch bewirken Temperaturänderungen der Umgebung starke Änderungen des Wärmeflusses in das Bad, die zu unzulässigen Temperaturschwankungen führen könne.

Durch diesen Weg mit geringem Wärmewiderstand bleibt der Effekt also weitgehend unabhängig von der übrigen Isolierung des Bades.

Im Allgemeinen werden die Wärmetauscher auf der Badseite mit möglichst geringem Wärmewiderstand an das Peltierelement angeschlossen, um eine möglichst große Effektivität des Kühlelements zu erreichen. Nach einer vorteilhaften Weiterführung der Erfindung ist zur weiteren Verbesserung des Wärmewiderstandes des Wasserbades gegenüber seiner Umgebung deshalb vorgesehen, dass der Wärmewiderstand der Wasserbadkühlung auf der Badseite hoch ist. Es wird also bewusst eine Isolation eingeführt, was mit folgender Überlegung begründet werden kann : Einen bestimmten Wärmefluss über einen kleinen Wärmewiderstand erreicht man mit einer entsprechend kleinen Temperaturdifferenz. Will man den gleichen Wärmefluss über einen größeren Wärmewiderstand erreichen, der das Bad besser von der Umgebung isoliert, muss man die Temperaturdifferenz erhöhen, also die kalte Seite auf niedrigerer Temperatur betreiben. Ändert sich jetzt die Raumtemperatur um einen bestimmten Wert, ändert sich die Temperatur auf der kalten Seite um etwa den gleichen Wert. Die Änderung des relativen Temperaturunterschiedes ist im Fall des hohen Wärmewiderstandes aber geringer als im Fall des niedrigen. Der Wärmefluss ändert sich entsprechend weniger, das Bad wird bei gleicher Temperaturänderung der Umgebung weniger gestört als im bekannten Betrieb, was Ziel der Ausgestaltungen ist. Eine zusätzlich verbesserte Außenisolierung kann diesen Effekt noch unterstützen. Allerdings wird das nutzbare Wärmepumpvermögen des Kühlelements (Produkt aus dem gepumpten Wärmestrom und der über dem Kühlelement liegenden Temperaturdifferenz) hierbei dadurch verringert, dass der innere Wärmerückfluss größer ist. Das kann aber beispielsweise durch Parallelbetrieb von zwei Kühlelementen kompensiert werden. Ein Zahlenbeispiel zur Verdeutlichung dieser Überlegungen ist der besseren Übersicht halber erst am Ende des allgemeinen Beschreibungsteil ausgeführt, in dem relvante Größen, Zusammenhänge und Gleichungen sowie Zahlenbeispiele näher erläutert werden.

Bei dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren werden während des Einlaufvorgangs die Proben und das Standardseewasser im gleichen Raum gelagert, um sie auf Raumtemperatur zu bringen. Im eigentlichen
5 Verfahrensprozess werden die Proben in einem Wärmetauscher im Wasserbad an die Badtemperatur angeglichen. Das geschieht bei üblichen Temperaturdifferenzen zwischen Bad und Probe hinreichend genau. Aber die Wärmemenge, die bei abweichenden Temperaturen mit der Probe in das Bad eingeschleppt wird, ist nicht zu vernachlässigen. Gerade im rauen Feldbetrieb sind aber größere Temperaturunterschiede nicht zu vermeiden. Deshalb ist es
10 nach einer nächsten Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft, wenn die Temperatur der Flüssigkeitsprobe in einem getrennt geregelten Vorbad der Wasserbadtemperatur angeglichen wird. Durch das Vorbad können auch Messungen mit frischen Proben ohne lange
15 Verzögerungen für Ausgleichsmaßnahmen schnell und hochpräzise durchgeführt werden. Der große Wärmetauscher im Wasserbad wird gleichsam geteilt und ein Teil in einem kleinen Vorbad angeordnet, dessen Temperatur auf die Badtemperatur beispielsweise mit einer maximalen Abweichung von $\pm 0,3$ K regelbar ist. Es können dann Proben verarbeitet
20 werden, deren Temperatur bis in den Bereich von 4 K von der Badtemperatur abweichen können. Beim Austritt aus diesem Vorbad hat die Probe fast ihre gesamte überschüssige Energie abgegeben und wird im zweiten Teil des Wärmetauschers im Wasserbad ohne nennenswerten Energiefluss präzise auf die Badtemperatur angeglichen. Die Anforderungen an den Regler sind leicht
25 zu erfüllen. Das Vorbad weist ein Kühlelement mit einem niedrigen Wärmewiderstand auf, da es nicht besonders gut von der Umgebung isoliert sein muss. Bei der geringen geforderten Regelgenauigkeit und der geringen erforderlichen Leistung kann das Kühlelement durch Stromumkehr auch zum Heizen verwendet werden.

30 Zur weiteren Verbesserung des bekannten Verfahrens dient weiterhin eine Erfindungsausgestaltung, nach der der Messablauf automatisch und computer-

gestützt abläuft und der Salzgehalt der Flüssigkeitsprobe aus den gemessenen Werten für Temperatur und Leitfähigkeit nach der UNESCO-Formel berechnet wird. Der zeitliche Messablauf wird dadurch wesentlich stärker vom Gerät selbst bestimmt und damit regelmäßiger, was der Qualität der Messungen zugute kommt. Bedienfehler der Geräte und im Messablauf können weitgehend vermieden werden. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wird verbessert. Eine ökonomischere Ausnutzung der erforderlichen Geräte im Dauerbetrieb ist möglich, da von der Überwachung und Bedienung weniger konzentrierte Aufmerksamkeit gefordert wird.

Eine wichtige Größe im Zusammenhang mit der Wärmestrombilanz des Wasserbades ist der Wärmeeintrag durch die Probe selbst. Beim bekannten AS 8400 erfolgt keine Vortemperierung und das Volumen der Messzelle beträgt ungefähr 15 ml. Bei einem kontinuierlichen Messablauf mit ständig neuen Messzellenfüllungen treten entsprechende Störungen der Wasserbadtemperatur und dadurch längere Ausregelzeiten auf. Deshalb ist es besser, wenn, wie in einer anderen Fortführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung beschrieben, die Messzelle ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden aufweist. Ein derartig geringes Volumen lässt wegen des geringen Volumenverhältnisses zum Wasserbad eine größere Temperaturdifferenz zu diesem zu. Das bedeutet eine weitere Vereinfachung der Vortemperierung der Probe und eine Verbesserung der Verfahrensschnelligkeit. Anstelle der bekannten Glasabzweige in der Messzelle für die Elektroden werden hier einfache Streifenelektroden verwendet, die mit Platinpaste aufgebracht und eingebrannt wurden.

Die Umsetzung der Möglichkeit einer Vortemperierung der Probe beim erfindungsgemäßen Verfahren kann nach einer nächsten Ausgestaltung der Erfindung so realisiert sein, dass ein separates regelbares Vorbad mit einem Wärmetauscher zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe vorgesehen ist. Ein solches Vorbad, beispielsweise mit einem Volumen von 0,5 l, ist ganz einfach aufgebaut und kann ohne weiteres in den LRM integriert werden. Die Kühlung

erfolgt in der bekannten Weise insbesondere durch ein Peltierelement. Die Heizung kann durch Stromumkehr ebenfalls mit dem Kühlelement erfolgen, sodass der Wärmetauscher sowohl zum Kühlen als auch zum Heizen eingesetzt werden kann.

5

Zu Beginn und Ende der Messreihe, mindestens jedoch zweimal am Tag, wird das bekannte AS 8400 standardisiert. Dazu wird eine Standard-Seewasser-Ampulle geschüttelt, geöffnet und an den Probenansaugschlauch gebracht. Jetzt wird mittels einer Peristaltikpumpe die Messzelle gefüllt. Durch ein Fenster kann die Messzelle beobachtet werden, um störende Luftblasen zu verhindern und um die Pumpe abschalten zu können, bevor das Probenwasser die Entlüftungskapillaren erreicht und sie verstopft. Zum Entleeren der Messzelle verschließt man mit dem Finger ein Luftloch in der Frontplatte, durch das Druckluft aus der Messzelle entweicht. Dadurch wird ein höherer Luftdruck über dem Probenwasser in der Messzelle aufgebaut, der das Probenwasser aus der Zelle durch einen Siphon drückt und damit die Messzelle leert. Die Peristaltikpumpe bleibt aber noch mit Standard-Seewasser gefüllt. Dieses Füllen und Entleeren wird zum Spülen der Zelle mehrfach wiederholt.

15

Entsprechend einer nächsten Ausgestaltung ist dagegen bei dem LRM zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwegeventil mit Zugängen zu einer Ampulle mit Standardseewasser, zu einer Flasche mit Probenwasser sowie zu einer Reinigungswasser- und einer Luftleitung vorgesehen. Mit einem derartigen Vierwegeventil kann einfach zwischen den anstehenden Medien gewählt werden. Die Messzellenentlüftung erfolgt durch eine gegen Verstopfen unempfindlichere Kapillare, die Zelle kann durch die einfache Ansteuerbarkeit des Vierwegeventils automatisch befüllt werden. Zum Austreiben der Probenflüssigkeit nach der Messung ist es nach einer weiteren Ausgestaltung vorteilhaft, wenn eine Membranpumpe vorgesehen ist. Von dieser Membranpumpe, die sehr klein dimensioniert sein kann, wird nur dann Druckluft erzeugt, wenn die Zellenentlüftung über ein einfaches Zweiwegeventil mit der Membranpumpe verbunden ist. Durch die Trennung der Luftströme

25

30

muss Druckluft also nur solange erzeugt werden, wie sie benötigt wird. Beim Probenwechsel während des Spülens wird das ganze System einschließlich der Pumpe entleert, dadurch wird das Probenwasser gründlicher ausgetauscht und Messfehler werden verringert.

5

Die Verwendung einer Peristaltikpumpe erfordert bisher eine Sichtkontrolle des Füllungszustandes der Messzelle. Ein wichtiger Schritt zur Automatisierung der Messungen stellt aber eine automatische Befüllung mit einer Flüssigkeitsmenge dar, die die Messzelle sicher füllt. Deswegen ist es vorteilhaft, wenn
10 nach einer weiteren Erfindungsausgestaltung zum Befüllen der Messzelle eine Dosierpumpe vorgesehen ist, die nicht direkt beobachtet werden muss. Hierbei kann es sich jedoch auch um eine Peristaltikpumpe handeln, da die Entlüftung beim LRM nicht mehr so empfindlich ist wie beim bekannten AS 8400, sodass auch ein leichtes Überfüllen der Messzelle nicht schadet. Der Einsatz eines
15 optischen Füllstandsfühlers ist ebenfalls möglich.

Als weitere Verbesserungen können bei dem erfindungsgemäßen LRM verschiedene Maßnahmen realisiert sein, insbesondere, dass ein PC zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und Ergebnisspeicherung vorgesehen
20 ist, dass die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe an einer vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt und dass eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist. Bei dem bekannten AS 8400 erfolgen die Einstell-, Abgleich und Standardisierungsvorgänge manuell über entsprechende Vorrichtungen, Knöpfe und
25 Potentiometer. Das LRM besitzt keine Potentiometer. Es wird lediglich einmal der sogenannte „K₁₅-Wert“ der Standard-Seewasser-Ampulle eingegeben und drei genügend übereinstimmende Messungen der Leitfähigkeit des Standard-Seewassers vorgenommen. Dabei bezeichnet der K₁₅-Wert das Leitfähigkeitsverhältnis bei 15°C und Normaldruck, bezogen auf eine bestimmte
30 Kaliumchloridlösung als primäres Normal, deren Konzentration so festgelegt wurde, dass sie die gleiche Leitfähigkeit wie Standardseewasser bei 15°C hat. Der Brückenabgleich erfolgt an allen Stellen automatisch. Der Salzgehalt wird

aus der im Wasserbad gemessenen Temperatur, deren Äquivalenz mit der Proben-
temperatur vorausgesetzt wird, und der Leitfähigkeit nach der UNESCO-Formel berechnet. Beim Standardisieren wird der Formfaktor der
Messzelle zusammen mit einem möglichen Kalibrierfehler des Präzisions-
thermometers bestimmt. Der zeitliche Messablauf wird gegenüber dem
bekannten Gerät wesentlich stärker vom Gerät selbst bestimmt und damit
regelmäßiger, was der Qualität der Messungen zugute kommt. Die Standard-
Seewasser-Ampulle verbleibt am Gerät, der Probenschlauch wird nicht
gewechselt und kann das Standard-Seewasser nicht verschmutzen. Ein zum
Messen ungeeigneter Betriebszustand, beispielsweise eine zu große
Temperaturdrift im Wasserbad, wird bei dem erfindungsgemäßen LRM auf
einer entsprechenden Anzeige angezeigt. Insgesamt gesehen kann das LRM
fast vollständig aus marktgängigen Komponenten zusammengestellt werden,
was als besonders kostengünstig und wartungsfreundlich anzusehen ist.

15

Erläuterungen zu den Grundlagen bei der Erfindung, Zahlenbeispiele

I) Nachweis der Äquivalenzannahme zwischen Proben- und Wasserbad- temperatur

20

Die Wasserbadtemperatur ändert sich mit

$$(1) \quad \frac{dT_B}{dt} = \frac{1}{C_B} P_B$$

25

mit

C_B

→ Wärmekapazität

P_B

→ resultierender Wärmefluss

T_B

→ Wasserbad-Temperatur

30

Das Zeitverhalten der Wasserbadtemperatur bei konstanter, aber nicht ganz
ausgeglichener Bilanz des Wärmeflusses ist

$$(2) \quad T_B = \alpha t + T_0$$

mit $\alpha = \frac{dT_B}{dt} \rightarrow$ zeitliche Änderung der Badtemperatur: Drift
 $T_0 \rightarrow$ Badtemperatur zur Zeit t_0

- 5 Voraussetzung für die Äquivalenzrechnung ist, dass das Zeitverhalten der Messzelle und des Thermometers als Differentialgleichung erster Ordnung dargestellt werden kann

$$(3) \quad T_M = \tau_M \frac{dT_M}{dt} = \alpha t + T_0$$

10 mit $\tau_M = R_T \cdot C_T \rightarrow$ Zeitkonstante des Thermometers
 $T_M \rightarrow$ gemessene Temperatur
mit $R_T \rightarrow$ thermischer Widerstand Wasserbad – Thermometer
 $C_T \rightarrow$ Wärmekapazität des Thermometers

- 15 Die Lösung der Differentialgleichung unter Hinzufügung eines Terms für den Kalibrierfehler lautet

$$(4) \quad T_M = T_0 + \alpha t - \alpha \tau_M \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_M}} \right) + \Delta T_M$$

mit $\Delta T_M \rightarrow$ Kalibrierfehler

20

Für Zeiten $t \gg \tau_M$ ist $T_M = T_B - \alpha \tau_M$

Die größte Abweichung zwischen Thermometeranzeige und Temperatur der Messzelle ist

25 (5) $T_M - T_{MC} = \alpha(\tau_M - \tau_{MC}) + \Delta T_M$

mit $T_{MC} \rightarrow$ Temperatur der Messzelle
 $\tau_{MC} \rightarrow$ Zeitkonstante der Messzelle

Der zeitliche Verlauf der Differenz der Temperaturen zwischen Thermometer und Messzelle ist

$$(6) \quad T_M - T_{MC} = \alpha \left[\tau_M \left(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}} \right) - \tau_{MC} \left(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_{MC}}} \right) \right] + \Delta T_M$$

5 mit $t_1 \rightarrow$ Messzeitpunkt 1

Der Klammerausdruck ist immer zwischen 0 und 1.

Der Anstieg der Wasserbadtemperatur sei angenommen mit gerade

$$\alpha_{\max} = \frac{\alpha}{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}}}$$

10 mit einem Nenner immer ≤ 1 folgt $\alpha_{\max} \geq \alpha$
und eingesetzt in (6)

$$(7) \quad T_M - T_{MC} = \alpha_{\max} \left[\tau_M - \tau_{MC} \frac{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_{MC}}}}{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}}} \right] + \Delta T_M$$

15 Da die Zeitkonstante der Messzelle etwa um den Faktor 100 größer ist als die des Thermometers, ist mit $\tau_{MC} > \tau_M$ der Nenner des Bruchs immer kleiner als der Zähler, sodass die Temperaturdifferenz immer unter der höchstzulässigen Grenze aus (5) bleibt. Die Äquivalenzvoraussetzung der Temperaturen zwischen Probe und Wasserbad ist damit nachgewiesen.

20

Die Wasserbadtemperatur ist in dem Beispiel schneller gestiegen als mit α_{\max} vereinbart, aber die Anzeige des schnelleren Thermometers übersteigt diesen Grenzwert zunächst nicht, die Messung mit der langsameren Messzelle wird also nicht gestört. Erst wenn dieser Zustand länger andauert, wird das
25 Thermometer und schließlich auch die Messzelle einen unzulässigen Temperaturanstieg verzeichnen. Bei Umkehrung der Driftverhältnisse muss

natürlich nach Wiederherstellung der zulässigen Bedingungen bei der Anzeige des Thermometers noch eine definierbare Zeit bis zur Wiederherstellung der Messbedingungen an der Messzelle gewartet werden. Die Feststellung der Einhaltung der Messbedingungen obliegt bei der automatischen Messung dem steuernden Rechner.

II) Schleppfehler, Temperaturdrift

Ein Anstieg der Wasserbadtemperatur ϑ_B unter Einfluss einer zeitlich konstanten eingepprägten GröÙe verläuft zeitlinear (analog zu kapazitiven Schaltkreisen mit den eingepprägten GröÙen Strom und Spannung). Die Zeitkonstante des Messaufnehmers (0,1s) ist in der Regel sehr klein und kann gegenüber einer Zeitkonstanten τ der Messzelle, die beim AS 8400 im Bereich von 28 s liegt, vernachlässigt werden, selbst wenn z.B. nur alle 2 s ein Messwert aufgenommen wird. Die Zeitkonstante τ bezeichnet das Produkt aus Wärmewiderstand des Glaskörpers der Messzelle und der Wärmekapazität der eingefüllten Probe. Sie ist als Zeitverzögerung das Maß für die größte erlaubte Zeitdistanz zwischen dem Befüllen der Messzelle und der ersten Temperaturmessung eine Eigenschaft der gefüllten Messzelle und wird beim Bau des Geräts einmal experimentell bestimmt.

Der Schleppfehler errechnet sich aus :

$$\Delta\vartheta = (d\vartheta_B / dt) \cdot \tau$$

Daraus kann die Temperaturdrift abgeleitet werden zu :

$$\alpha = d\vartheta_B / dt = \Delta\vartheta / \tau$$

Gibt man nach den oben genannten Voraussetzungen einen maximal zulässigen Schleppfehler $\Delta\vartheta_{\max} = 0,3 \text{ mK}$ bei einer Zeitkonstanten $\tau = 28 \text{ s}$ der Messzelle vor, ergibt sich aus der zweiten Gleichung damit eine maximal

erlaubte Drift $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max} / \tau = 10 \mu\text{K/s}$. Hierbei handelt es sich um eine Betragsangabe, die sowohl für positive als auch für negative Temperaturveränderungen gilt. Eine maximal erlaubte Temperaturdrift α_{\max} von $10 \mu\text{K/s}$ der Wasserbadtemperatur ϑ_B ist also bei diesen als Beispiel angenommenen Vorgaben tolerabel und führt nicht zu einem Regelausgleich. Wenn die Temperaturdrift α nur kurze Zeit anhält, würde der Schleppfehler $\Delta\vartheta$ natürlich kleiner als $0,3 \text{ mK}$ bleiben. Bei beispielsweise einem maximal zulässigen Schleppfehler $\Delta\vartheta_{\max}$ von $0,1 \text{ mK}$ und einer Zeitkonstante τ von 15 s ergibt sich für die maximal erlaubte Temperaturdrift α_{\max} ein Wert von ungefähr $7 \mu\text{K/s}$.

Nach einer Zeit t_V nach dem Befüllen der Messzelle mit der zum Temperaturangleich vortemperierten Flüssigkeitsprobe wird deren Leitfähigkeit gemessen. Ist in dieser Zeit die Badtemperatur ϑ_B mit der maximal erlaubten Drift α_{\max} gestiegen, so herrscht zwischen Bad- und Proben temperatur zur Zeit der Messung ein Schleppfehler von

$$\Delta\vartheta_V = \alpha_{\max} \cdot t_V.$$

Damit ergibt sich in Fortführung des zuerst genannten Zahlenbeispiels als maximales Zeitintervall $t_{V\max} = \Delta\vartheta_{\max} / \alpha_{\max}$ zwischen Befüllen und Messen eine Zeit von 30 s , die jedoch leicht eingehalten werden kann. Der durch diese Zeitverzögerung hervorgerufene Fehler addiert sich nicht zum aktuellen Schleppfehler, er sollte aber kleiner als der maximal zulässige Schleppfehler veranschlagt werden.

25

III) Wärmeströme

Bei den dem Wasserbad zu- und abfließenden Wärmeströmen handelt es sich im einzelnen um

30

- den Wärmestrom P_K , der durch die Kühlung aus dem Wasserbad gepumpt wird,
- den Wärmestrom P_H , der durch die Heizung in das Wasserbad eingebracht wird,
- 5 • den Wärmestrom P_I , der durch die über dem Wärmewiderstand der Wasserbadisolierung anliegende Temperaturdifferenz zwischen der Umgebung und dem Wasserbad erzeugt wird, mit $P_I = (\vartheta_B - \vartheta_L) / R_{WI}$,
- den Wärmestrom P_R , der durch das Umrühren in das Wasserbad eingebracht wird,
- 10 • den Wärmestrom P_P , der von der Probe, die kontinuierlich neu in die Messzelle einfüllbar ist, in das Wasserbad eingebracht wird, wenn ihre Temperatur von der Wasserbadtemperatur abweicht, mit $P_P = C_w V/t (\vartheta_P - \vartheta_B)$ (V/t = mittlerer Volumenstrom bei der Einfüllung),
- den Wärmestrom P_M , der durch die elektrische Leistung der Messfühler in
15 das Wasserbad eingebracht wird, und
- den Wärmestrom P_B , der durch eine Beleuchtung in das Wasserbad eingebracht wird. Dieser kann in der Regel vernachlässigt werden.

20 Eine möglichst gute Abdeckung des Bades nach oben hin sorgt dafür, dass kein zusätzlich zu berücksichtigender Wärmestrom durch Verdunstung oder Kondensation der Raumluftfeuchte auftritt. Die Kühlleistung P_K wird als konstant bei konstantem Strom durch das Kühlelement angenommen, obwohl sein Wärmepumpvermögen auch etwas von der Temperaturdifferenz zwischen warmer und kalter Seite abhängt. Der Wärmestrom durch die Isolierung des
25 Badgefäßes P_I ist der Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren und der Umgebung proportional und zählt damit zu den variablen Größen, ebenso wie die Wärme, die von Proben mit abweichender Temperatur in das Bad getragen werden. Diese wird zu einem pulsierenden Wärmestrom durch regelmäßiges erneutes Füllen der Messzelle mit dem mittleren Volumenstrom V/t . Die
30 elektrische Leistung, die durch die Messfühler in das Bad gebracht wird, ist für seine Temperatur zu vernachlässigen.

In Analogie zum Ohmschen Gesetz beschreibt ein Wärmewiderstandsgesetz die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ über einen Wärmewiderstandes R_T , durch den ein Wärmestrom P_W fließt, zu :

5
$$\Delta\vartheta = R_T \cdot P_W$$

Fließt ein Wärmestrom P_W in einen Körper mit der Wärmekapazität C_W , so ändert sich dessen Temperatur ϑ gemäß :

$$d\vartheta/dt = P_W/C_W$$

10

Hiermit verändert die Summe der genannten Wärmeströme die Wasserbadtemperatur zu :

$$d\vartheta_B/dt = 1/C_W (P_K + P_H + P_I + P_R + P_P + P_M)$$

15 **IV) Wärmewiderstand**

Der Wärmewiderstand für ein Peltierelement der Größe 40 mm x 40 mm kommt über 1 K/W nicht hinaus. Die Wandisolierung habe jetzt eine Widerstand von 1,5 K/W, der Gesamtwiderstand liegt also bei 0,6 K/W und kann durch eine noch so gute Wandisolierung nur auf 1 K/W gesteigert werden. Dagegen erhöht die Isolierung des Peltierelements auf der Badseite durch eine 3 mm starke PVC-Platte der Größe 40 mm x 80 mm seinen Wärmewiderstand auf 7 K/W. Die Raumseite wird aber weiterhin durch einen großen Kühlkörper und intensiven Lüfter so gut wie möglich auf Raumtemperatur gehalten. Jetzt beträgt der Gesamtwärmewiderstand 1,2 K/W. Diese zusätzliche Isolierung des Peltierelements beschränkt allerdings den aus dem Bad pumpbaren Wärmestrom auf etwa 5 W, weil die Temperaturdifferenz über der Isolationsplatte $6 \text{ K/W} \cdot 5 \text{ W} = 30 \text{ K}$ beträgt. Wenn im Bad eine Temperatur von 20 °C herrscht, befindet sich die kalte Seite des Peltierelements auf -10 °C, während sich seine warme Seite, bedingt durch den Wärmewiderstand des Kühlkörpers, auf etwa 25 °C befindet. Um bei einer Temperaturdifferenz von 35 K noch einen Wärmestrom von 5 W pumpen zu können, ist daher

20

25

30

gegebenenfalls ein Parallelbetrieb von zwei oder mehreren Peltierelementen erforderlich.

- 5 **Ausbildungsformen der Erfindung** zum weiterführenden Verständnis des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und einer Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung werden nachfolgend anhand der schematischen Figuren näher erläutert.

Dabei zeigt :

10

Figur 1 ein Flussdiagramm für das erfindungsgemäße Verfahren,

Figur 2 ein Energieschema für eine Störgrößenausregelung mit dem jetzt verwendeten Regelparameter „Temperaturdrift“ und zum Vergleich mit dem bekannten Regelparameter „Temperatur“ und

15

Figur 3 ein Blockschema für eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

- 20 In **Figur 1** sind die für das erfindungsgemäße Verfahren typischen Schritte in einem Wirkfluss dargestellt. Zunächst wird mit Standard-Seewasser **SSW** mit dem K_{15} -Wert eine Standard-Kalibrierung durchgeführt. Der Kalibrierdurchlauf entspricht in seinem Ablauf dem unten beschriebenen eigentlichen Messdurchlauf. Haben drei Messungen des Salzgehaltes **S** hintereinander den gleichen Wert $S_{S1} = S_{S2} = S_{S3}$, dann ist der Kalibriervorgang erfolgreich abgeschlossen. Der Brückenabgleich erfolgt selbsttätig. Eine Statusmeldung und das Ergebnis werden an einen **PC** weitergegeben. Gleichzeitig wird beim Kalibrieren der Formfaktor **FF** der Messzelle **MC** und ein gegebenenfalls
- 25 vorhandener Kalibrierfehler **KF** eines verwendeten Thermometers implizit berücksichtigt. Solange die Messfehler klein sind, ist ihre Zusammenfassung in
- 30 einem Formfaktor zulässig.

Im anschließenden Messdurchlauf wird eine **PROBE** zunächst durch ein heiz- und kühlbares Vorbad **PB** zur Anpassung der Proben temperatur ϑ_P an die Badtemperatur ϑ_B und danach in eine Messzelle **MC** geleitet, die in einem größeren Wasserbad **WB** angeordnet ist. In der Messzelle **MC** wird die elektrische Leitfähigkeit κ gemessen und der Wert dem **PC** zugeleitet. Danach
5 wird die Messzelle **MC** über Druckluft geleert, mit destilliertem Wasser gereinigt und mit einer neuen **PROBE** befüllt. Die Verteilung der einzelnen Stoffflüsse erfolgt über ein vom **PC** steuerbares Vierwegeventil **FV**. Der Messdurchlauf kann ständig wiederholt werden. In bestimmten Zeitabständen
10 wird automatisch ein erneuter Kalibrierungsvorgang eingeschoben.

Während der Messung der elektrischen Leitfähigkeit κ wird ständig die Badtemperatur ϑ_B gemessen und daraus vom **PC** unter Berücksichtigung der Zeit t zwischen zwei Messungen eine Temperaturdrift α berechnet. Dabei wird
15 zulässig vorausgesetzt, dass die Badtemperatur ϑ_B mit der Proben temperatur ϑ_P in der Messzelle **MC** bis auf einen beliebig klein vorgebbaren Schleppfehler $\Delta\vartheta$ übereinstimmt. Der Betrag der Temperaturdrift α muss unterhalb eines vorgegebenen erlaubten Maximalwerts α_{\max} liegen, um keinen Regelausgleich hervorzurufen. Kurz vor Erreichen des erlaubten Maximalwerts α_{\max} der
20 Temperaturdrift wird automatisch über einen Rührpropeller **Q** ein mittlerer Wärmestrom P_{Hm} (einschließlich der kinetischen Rührerleistung P_R) zur Ausregelung des gesamten, das Wasserbad beeinflussenden Wärmestroms P_{ges} einschließlich des Wärmestroms aus der Umgebung P_i und einer Kühlleistung P_K bis auf einen Restwärmestrom P_{rest} verändert. Der
25 Restwärmestrom P_{rest} darf einen vorgegebenen, maximalen Restwärmestrom P_{restmax} nicht überschreiten. Ansonsten greift die Regelung ein.

Der Regelparameter ist also die Temperaturdrift α , die in Bezug zu der vorgegebenen maximal erlaubten Temperaturdrift α_{\max} gesetzt wird. Die
30 maximal erlaubte Temperaturdrift α_{\max} berechnet sich als Quotient aus dem vorgegebenen maximal zulässigen Schleppfehler $\Delta\vartheta_{\max}$ zwischen Bad- und

Probentemperatur ϑ_B , ϑ_P und der beim Bau der Messzelle **MC** ermittelten Zeitkonstanten τ ($\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$). Die Stellgröße im Regelkreis ist die Heizleistung P_H , die über den Rührpropeller **Q** in das Wasserbad **WB** eingebracht wird, und die Störgröße ist die Summe aller auftretenden

5 Wärmeströme P_{ges} .

Aus den gemessenen Werten für die Temperatur ϑ_B des Wasserbades **WB** und für die Leitfähigkeit κ der eingefüllten **PROBE** wird abschließend mit einem in der Ozeanographie gebräuchlichen Rechenprogramm nach der UNESCO-

10 Formel der Salzgehalt **S** der **PROBE** berechnet. Der berechnete Wert und Störungen im Verfahrensablauf werden optisch angezeigt.

Der **Figur 2** ist ein zum jeweiligen Regelvorgang gehöriges Energieschema zu entnehmen. Um die beim erfindungsgemäßen Verfahren mit dem **LRM**

15 optimale Energiebilanz (in der Figur unten) zeigen zu können, ist zum Vergleich auch die Energiebilanz bei dem bekannten Verfahren mit dem **AS 8400** dargestellt (in der Figur oben). Über einer Zeitachse t sind die Wärmeströme in das Wasserbad und die Wärmeströme aus dem Wasserbad als Flächen bis zu Grenzkurven dargestellt. Zu Zeitpunkten t_{x1} und t_{x2} treten

20 sprunghaft größere Störungen durch Wärme Flüsse P_I aus der Umgebung ein, die eine Ausregelung erforderlich machen. Beispielsweise tritt zum Zeitpunkt t_{x1} ein Mensch als Wärmequelle an das Wasserbad, zum Zeitpunkt t_{x2} wird eine Tür geöffnet und Wärme kann aus dem Raum entweichen. Bei beiden Regelverfahren ist die Kühlleistung immer konstant. Bei **AS 8400** ist auch die

25 Rührerleistung P_R konstant und eine zusätzliche Heizleistung P_H tritt auf. Diese wird durch zweipunktgeregelte Heizlampen eingebracht. Beim **LRM** erfolgt die Ausregelung der Störung durch eine zur Rührerleistung P_R zusätzliche Heizleistung P_H durch die steuerbare Drehzahlregelung des Rührerquirils **Q**. Deutlich ist beim **AS 8400** der sägezahnartige Verlauf der

30 Wasserbadtemperatur ϑ_B zu erkennen, der darauf ausgerichtet ist, eine konstante Wasserbadtemperatur ϑ_B als Regelparameter einzuhalten. Dagegen

zeigt die Wasserbadtemperatur ϑ_B beim **LRM** einen weitgehend kontinuierlichen Verlauf. Sofern die Temperaturdrift α ihren zulässigen Maximalwert nicht überschreitet ist eine weitere Anpassung der Rührerleistung P_R nicht erforderlich. Die bekannt aufwendige Konstanthaltung der Badtemperatur ϑ_B entfällt beim **LRM**. Bei den eingetragenen Zeitpunkten für Kalibrierungen K_{t1}, K_{t7} und Messungen $M_{t2}..M_{t6}$ ist deutlich zu sehen, wie sehr die Wasserbad- bzw. Proben temperatur ϑ_B, ϑ_P beim Stand der Technik von der implizit vorausgesetzten Temperatur abweichen kann, während sie beim erfindungsgemäßen Verfahren jedesmal bis auf den maximal zulässigen Schleppfehler $\Delta\vartheta_{max}$ gemessen wird und direkt in die Formelberechnung des Salzgehaltes **S** eingeht. Die dadurch erreichte sehr viel höhere Messgenauigkeit ist offensichtlich.

In **Figur 3** ist ein Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz **LRM** als bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Das **LRM** weist ein Wasserbad **WB** und ein separates Vordbad **PB** auf. Im Vordbad **PB**, das über ein Peltierelement **PE** sowohl heiz- als auch kühlbar ist, befindet sich ein Vorwärmetauscher **PWT** zum Temperaturangleich zwischen einer **PROBE**, die aus einer Probenflasche **B** entnommen wird (oder Standard-Seewasser **SSW** zur Kalibrierung aus einer Ampulle **A**), und dem Wasserbad **WB**. Im Wasserbad **WB** ist hinter einem Hauptwärmetauscher **WT** eine Messzelle **MC** angeordnet. Diese weist vier Streifenelektroden **SE** zur Messung der veränderlichen Strom- und Spannungsgrößen auf. Fast alle Stoffflüsse werden von einer Dosierpumpe **DP** gefördert und strömen über Schläuche **T** über ein Vierwegeventil **FV** als Verteiler. Zur Entleerung der Messzelle **MC** erforderliche Druckluft wird von einer Membranpumpe **MP** bedarfsweise erzeugt und über ein Zweiwegeventil **TV** in die Messzelle **MC** geschleust. In der Messzelle **MC** wird von einem **PC**, mit dem der gesamte Verfahrensablauf automatisch gesteuert wird, an einer nicht weiter dargestellten vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke die elektrische Leitfähigkeit κ gemessen. Weiterhin sind im Wasserbad **WB** ein

Präzisionsthermometer **TM** zur Messung der Wasserbadtemperatur ϑ_B und ein drehzahlregelbarer Rührpropeller **Q** mit einem Schiffsschraubenpropeller **SP** zur Regelung der Temperaturdrift α über die mittlere eingebrachte Heizleistung P_{Hm} angeordnet. Im dargestellten Ausführungsbeispiel handelt es sich um das kommerziell erhältliche Thermometer „SBE3plus“ der Firma „Seabird“, das aufgrund seiner Stabilität weniger als 1 mK über ein Jahr driftet und die gestellten Anforderungen problemlos bewältigt. Der Rührpropeller **Q** hat einen außerhalb des Wasserbades angeordneten Elektromotor **EM** und arbeitet gegen ein beständig kühlendes Peltierelement **PE**, das zur Erhöhung des Wärmewiderstandes **R** ebenso wie das Wasserbad **WB** mit einer Isolierung **I** versehen ist.

Im gewählten Ausführungsbeispiel hat der Rührpropeller **Q** einen Leistungsbereich zwischen 3 W und 5 W und damit einen Arbeitspunkt bei 4 W. Unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen Temperatur und Wärmestrom ($d\vartheta/dt = P/C_W$) und der vorgegebenen Grenz- und Materialwerte kann dann die Wärmestrombilanz mit ± 1 W ausgeglichen werden. Wenn man 0,5 W für den Probenwärmestrom P_P reserviert, darf die Umgebungstemperatur ϑ_L jetzt 1 K von der Wasserbadtemperatur ϑ_B abweichen, ohne dass die Temperaturdrift α unzulässig hohe Werte annimmt. Bei diesen Werten ergibt sich ein Gesamtwärmewiderstand von 2 K/W. Wenn die Isolierung **I** von Peltierelement **PE** und Wärmetauscher **WT** einen Widerstand von 7 K/W hat, wird für die Badisolierung ein Widerstand von 2,8 K/W gefordert. Dazu muss gegebenenfalls der Widerstandswert entsprechend erhöht werden.

Aus der oben genannten Beziehung kann unter Vorgabe der maximal zulässigen Temperaturdrift $\alpha_{\max} = d\vartheta/dt$ und Kenntnis der resultierenden Wärmekapazität C_{WB} des Wasserbades **WB** ($V_W \cdot C_{WS}$) der tolerierbare Restfehler des auszubalancierenden Wärmestroms P_{rest} errechnet werden. Beispielsweise ergibt sich für ein $\alpha_{\max} = 7 \mu\text{K/s}$ und ein $C_{WB} = 67 \cdot 10^3 \text{ Ws/K}$ für ein Wasserbad mit $V_W = 16 \text{ l}$ Volumen bei einem spezifischen C_{WS} -Wert für

Wasser von $4,2 \cdot 10^3 \text{ Ws/(1K)}$ eine Leistung $P_{\text{rest}} = 0,47 \text{ W}$. Bei einem verbesserten Wärmewiderstand $R_{\text{WI}} = 1,2 \text{ K/W}$ des Wasserbades kann gemäß der Beziehung $\Delta\vartheta = R \cdot P$ jetzt die Umgebungstemperatur ϑ_L um $0,56 \text{ K}$ von der Badtemperatur ϑ_B abweichen, ohne dass die Regelung eingreifen müsste.

Formel- und Bezugszeichenliste

| | | |
|----|--------------------------|-----------------------------------|
| 10 | A | Ampulle |
| | B | Probenflasche |
| | C_{WB} | Wärmekapazität des Wasserbades |
| | C_W | Wärmekapazität |
| | C_{WS} | spezifische Wärmekapazität |
| 15 | DP | Dosierpumpe |
| | EM | Elektromotor |
| | FF | Formfaktor |
| | I | Isolierung |
| | K₁₅ | Standard-Wert |
| 20 | KF | Kalibrierfehler |
| | K_{t1/2} | Kalibrierzeitpunkte |
| | LRM | Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz |
| | M_{t2..6} | Messzeitpunkte |
| | MC | Messzelle |
| 25 | MP | Membranpumpe |
| | PB | Vorbad |
| | PC | Personal Computer |
| | PE | Peltierelement |
| | P_{ges} | gesamter Wärmestrom |
| 30 | P_H | Heizleistung |
| | P_{Hm} | mittlerer Heizwärmestrom |

| | | |
|----|-----------------------------|----------------------------------|
| | P_I | Wärmestrom aus der Umgebung |
| | P_K | Kühlleistung |
| | P_P | Wärmestrom durch die Probe |
| | P_R | kinetische Rührleistung |
| 5 | P_{rest} | Restwärmestrom |
| | P_{restmax} | maximaler Restwärmestrom |
| | P_w | Wärmestrom |
| | PROBE | Flüssigkeitsprobe |
| | PWT | Vorwärmetauscher |
| 10 | Q | Rührpropeller |
| | R | Wärmewiderstand |
| | S | Salzgehalt |
| | S_{S1,S2,S3} | Einzelmessung |
| | SE | Streifenelektrode |
| 15 | SP | Schiffsschraubenpropeller |
| | SSW | Standard-Seewasser |
| | t | Zeit |
| | T | Schlauch |
| | TM | Thermometer |
| 20 | t_v | Zeitintervall Füllen/Messen |
| | TV | Zweiwegeventil |
| | FV | Vierwegeventil |
| | WB | Wasserbad |
| | WT | Wärmetauscher |
| 25 | | |
| | θ_p | Probentemperatur |
| | θ_B | Badtemperatur |
| | Δθ_{max} | maximal zulässiger Messfehler |
| 30 | α | Temperaturdrift |
| | α_{max} | maximal erlaubte Temperaturdrift |

| | |
|----------|-----------------------------|
| κ | elektrische Leitfähigkeit |
| τ | Zeitkonstante der Messzelle |

Pat ntsanspruch

1. Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 10 die aktuelle Wasserbadtemperatur (ϑ_B) als Äquivalent für die Probentemperatur (ϑ_P) mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung (S) festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers ($\Delta\vartheta_{\max}$) zwischen Wasserbad- und Probentemperatur (ϑ_B, ϑ_P) und der
- 15 Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift ($\alpha = \Delta\vartheta_B/t$) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) ist, deren erlaubter Maximalwert (α_{\max}) als Quotient ($\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$) aus dem maximal zulässigen Schleppfehler ($\Delta\vartheta_{\max}$) und einer Zeitkonstanten (τ) der Messzelle (MC) für einen Temperatúrausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad (WB) definiert ist.

2. Messverfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

- der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift (α_{\max}) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad (WB) zu- und abfließenden Wärmeströme (P_{\pm}) in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses (P_{rest}) einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert (P_{restmax}) nicht übersteigt.

3. Messverfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Wasserbadtemperatur (ϑ_B) mittels des resultierenden Restwärmeflusses (P_{rest}) ungefähr mit einer Abweichung von $\pm 1K$ auf der mittleren Umgebungstemperatur gehalten wird.

4. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Energieeintrag in das Wasserbad (WB) durch das Rühren (P_R) auch zu seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung (P_H) ausgenutzt wird.

5. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Wärmewiderstand (R) der Außenisolierung (I) des Wasserbades (WB) hoch ist.

6. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Wärmewiderstand (R) der Wasserbadkühlung (PE) auf der Badseite hoch ist.

7. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Temperatur der Flüssigkeitsprobe (ϑ_P) in einem getrennt geregelten Vorbad (PB) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) angeglichen wird.

8. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Messablauf automatisch und computergestützt (PC) abläuft und der Salzgehalt (S) der Flüssigkeitsprobe (PROBE) aus den gemessenen Werten für Temperatur (ϑ_B) und Leitfähigkeit (κ) nach der UNESCO-Formel berechnet wird.

5

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe, die aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie mit einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und einer Regeleinrichtung zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 8 mit,

15

dadurch gekennzeichnet, dass

zur direkten Messung der aktuellen Wasserbadtemperatur ($\Delta\vartheta_B$) ein Präzisionsthermometer (TM) im Wasserbad vorgesehen ist, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist.

20

10. Messvorrichtung nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Präzisionsthermometer (TM) mit temperaturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet ist.

25

11. Messvorrichtung nach Anspruch 9 oder 10,

30

dadurch gekennzeichnet, dass

der zum Rühren und Heizen des Wasserbades (WB) vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller (Q) mit einem schiffsschraubenähnlichen Rührblatt (SP) mit hohem hydrodynamischen Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades (WB) angeordneten Elektromotor (EM) antreibbar ist.

12. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass**

in der Wandung des Wasserbades (WB) mindestens ein Peltierelement (PE) angeordnet ist, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad (WB) eine thermische Isolation (I) aufweist.

13. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die Messzelle (MC) ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden (SE) aufweist.

14. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass**

ein separates regelbares Vorbad (PB) mit einem Vorwärmetauscher (PWT) zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) vorgesehen ist.

15. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass**

zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwegeventil (FV) mit Zugängen zu einer Ampulle (A) mit Standardseewasser (SSW), zu einer Flasche (B) mit Probenwasser (PROBE) sowie zu einer Reinigungswasser- und einer Luftleitung (H₂O, Air) vorgesehen ist.

16. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass**

zum Entleeren der Messzelle (MC) eine Membranpumpe (MP) vorgesehen ist.

17. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass

5 zum Befüllen der Messzelle (MC) eine Dosierpumpe (DP) vorgesehen ist.

18. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass

10 eine Recheneinheit (PC) zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und
Ergebnisspeicherung vorgesehen ist.

19. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass

15 die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) an einer
vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt.

20. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, dass

eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist.

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung

10 Bekannte Verfahren haben die die Flüssigkeitsprobe umgebende Wasserbad-
temperatur zum Regelparameter. Ziel ist es dort, die Wasserbadtemperatur
konstant zu halten, um die Kalibrierungsvoraussetzungen zu erfüllen. Bei dem
erfindungsgemäßen Verfahren wird stattdessen ein Maß für die größte
erlaubte Drift (α_{\max}) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) entwickelt, die als
Äquivalent für die Proben temperatur (ϑ_P) gemessen wird. Damit ist das
15 Problem der Temperaturregelung, das hauptsächlich durch Verzögerungen im
Regelkreis entsteht, deutlich vereinfacht. Der Regler muss nur noch eine Drift
(α) erkennen und die Summe der auftretenden Wärmeströme bis auf einen
Restfehler (P_{restmax}), der aus einem zulässigen Schleppfehler ($\Delta\vartheta_{\max}$) zwischen
Wasserbad- und Proben temperatur (ϑ_B, ϑ_P) resultiert, auf Null bringen. Zum
20 schnellen Ausgleich wird die Wärmeabgabe eines drehzahlsteuerbaren
Rührpropellers (Q) genutzt. Weiterhin werden bei einer Anordnung zur
Durchführung des Verfahrens eine Reihe von konstruktiven Verbesserungen
angegeben. Insgesamt werden sehr viel genauere Messergebnisse erzielt.
Eingesetzt werden können Verfahren und Anordnung überall dort, wo
25 Salzgehaltsbestimmungen von Flüssigkeiten von Interesse sind, beispielsweise
in der Ozeanographie und hier insbesondere in der Polarforschung.

Figur 1

1/3

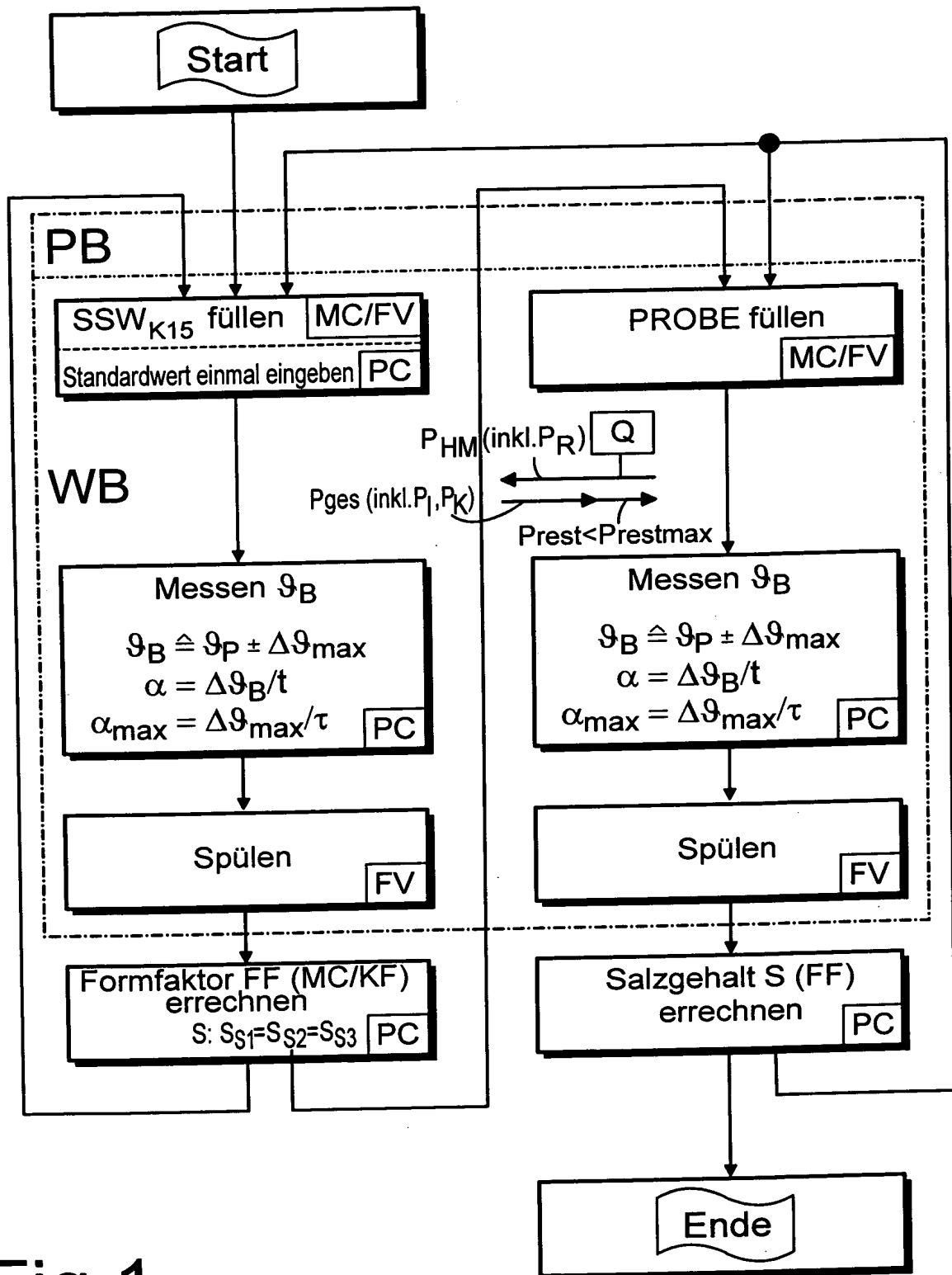


Fig.1

2/3

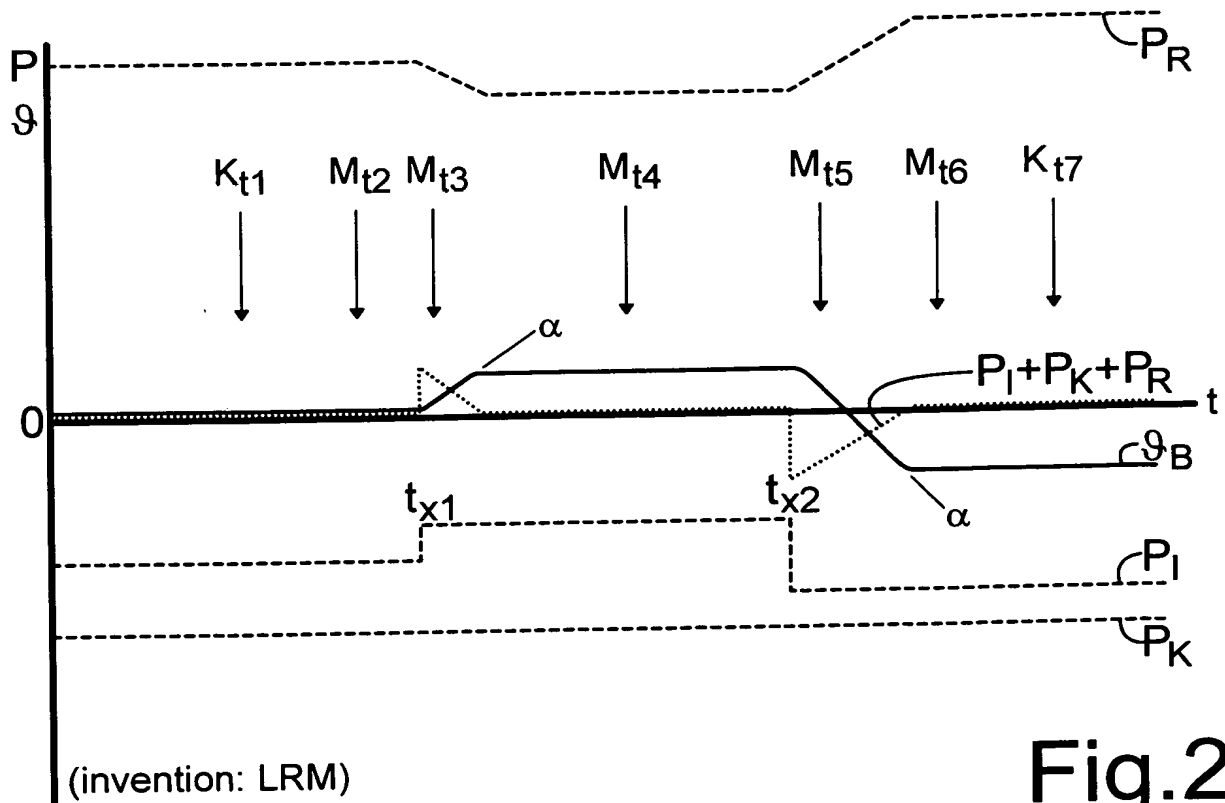
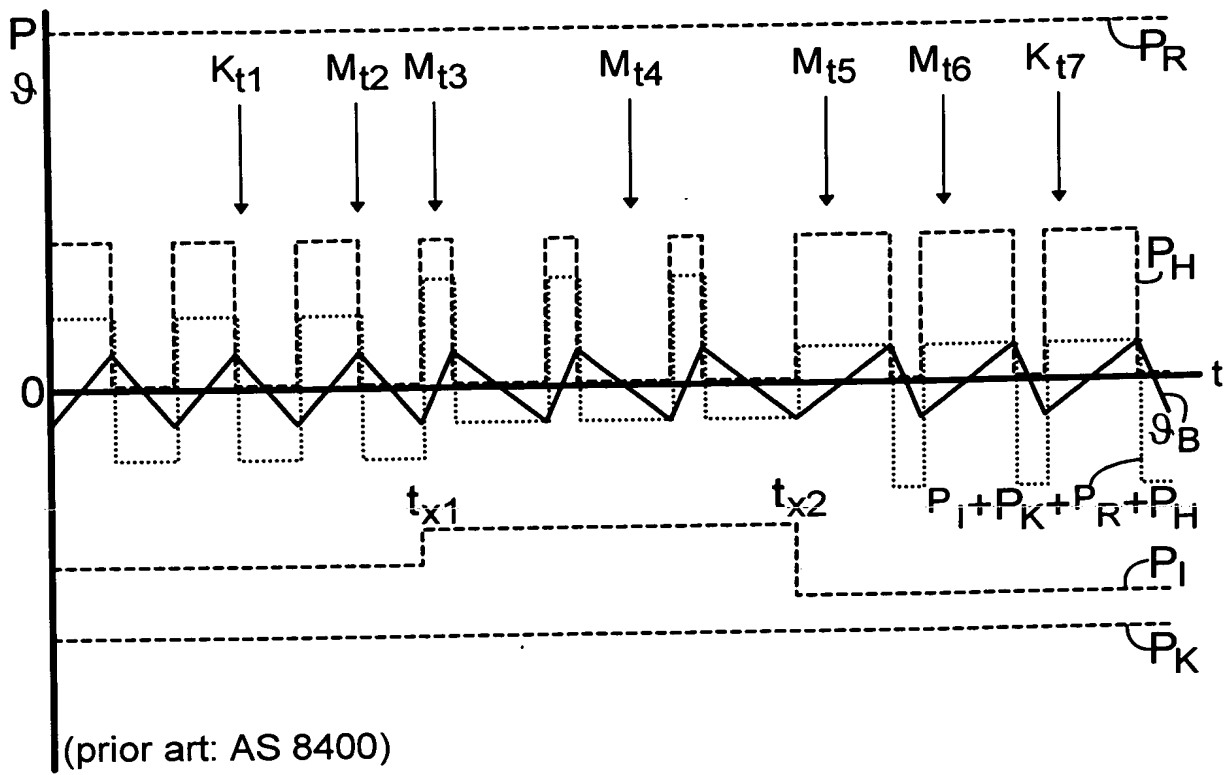


Fig.2

3/3

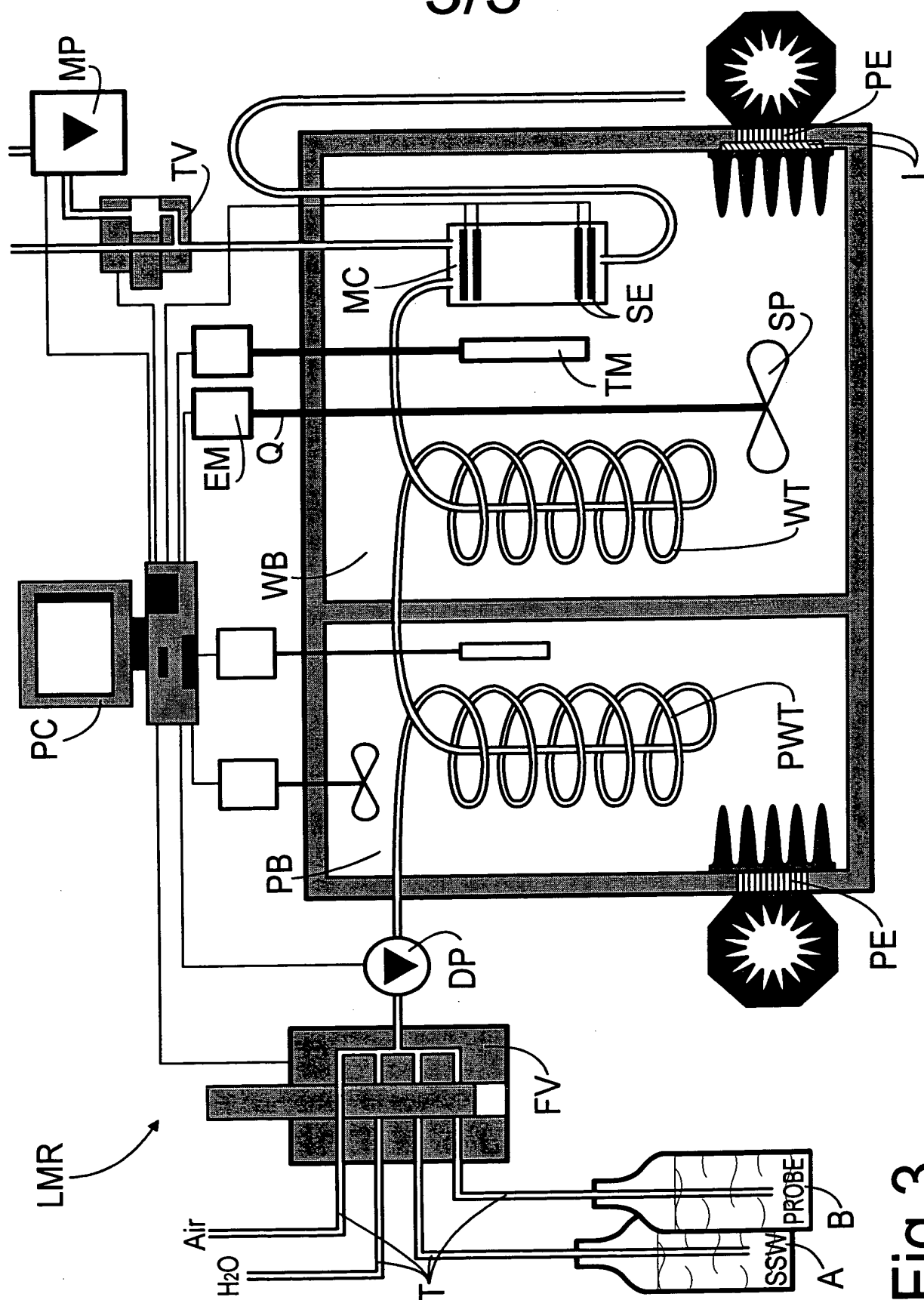


Fig.3